



Aglomeracja olejowa skały magnezytowej z udziałem mieszaniny jonowych surfaktantów

Anna Bastrzyk, Izabela Polowczyk, Zygmunt Sadowski
Politechnika Wroclawska

1. Wstęp

Selektywna aglomeracja olejowa jest procesem umożliwiającym rozdział drobnych cząstek z mieszaniny minerałów [1]. Z fizykochemicznego punktu widzenia proces ten może być traktowany, jako rodzaj agregacji drobnych ziaren mineralnych [2]. W procesie tym hydrofobowe cząstki w układach wodnych ulegają aglomeracji z udziałem cieczy wiążącej. Natomiast hydrofilowe cząstki pozostają zawieszony w medium. Powstałe aglomeraty w łatwy sposób mogą być odseparowane od zawiesiny w wyniku przesiewania bądź flotacji. Aglomeracja hydrofilowych cząstek jest możliwa, wtedy gdy w układzie obecne są dodatkowe substancje, jak np. surfaktanty. Związki te gromadzą się na granicy faz ciało stałe-ciecz czyniąc powierzchnie ziarna bardziej hydrofobową. Zatem, proces aglomeracji cząstek hydrofilowych może być podzielony na dwa etapy; koagulacja oraz aglomeracja powstałych agregatów [1, 3].

Aglomeracja olejowa zaliczana jest do grupy metod zwanych koloidalnymi procesami, takich jak flotacja ziaren drobnych, selektywna flokulacja, koagulacja [4]. Spośród tych metod aglomeracja olejowa wyróżnia się takimi zaletami jak wysokim uzyskiem, prostym sposobem przeprowadzenia procesu, selektywnością oraz możliwością aglomeracji bardzo drobnych cząstek (10 μm). Jednak ze względu na duże koszty stosowanych cieczy wiążących proces ten nie jest zbyt często stosowany w przemyśle. Wcześniejsze prace prowadzone nad ulepszeniem procesu aglomeracji pokazały, że ilość zużytych cieczy wiążących może być zmniejszona po przez wprowadzenie dodatkowych substancji do cieczy

wiążącej jak np. surfaktanty, alkohole [5–7]. Substancje te emulgują ciecz wiążącą w wodzie i ułatwiają tworzenie mostka cieczowego w procesie aglomeracji, w rezultacie dając wysoki uzysk procesu przy małej ilości cieczy wiążącej.

Badania nad zastosowaniem procesu aglomeracji olejowej w przemyśle wydobywczym prowadzone są od kilku lat. Początkowo proces ten stosowano do oczyszczania węgla z pirytu oraz pyłów [8–12]. Na skalę przemysłową proces aglomeracji olejowej stosowano w projektach, takich jak Trent, Convertol, National Research Council of Canada (NRCC), Central Fuel Research Institute in Dhanbad, India (CRFI) i Broken Hill Proprietary [13]. Również prowadzono próby nad zastosowaniem tego procesu do rozdziału barytu z zawiesiny minerałów węglanowych. Jednak, większość badań nad aglomeracją olejową dotyczyła sztucznych mieszanin mineralnych sporządzonych z czystych materiałów takich jak, kalcyt, baryt czy hematyt. W niniejszej publikacji proces aglomeracji olejowej wykorzystano do usunięcia kwarcu ze skały magnezytowej pochodzenia naturalnego. Magnezyt w złożu rzadko występuje w postaci tak czystej aby móc go wykorzystać w przemyśle. Złoża magnezytu zawierają różne minerały takie jak kwarc, inne węglany oraz krzemiany [14]. Usunięcie kwarcu ze skały magnezytowej jest niezbędne do wykorzystania minerału do tworzenia wysokotemperaturowych wyrobów ceramicznych (cegły). Rozdział kwarcu od magnezytu jest trudny, ponieważ oba minerały w roztworach wodnych (pH neutralne) posiadają ujemnie naładowaną powierzchnię. Dodatkowo, powierzchni kwarcu może być aktywowana przez jony magnezowe. Metodą obecnie stosowaną do oczyszczania skał magnezytowych z kwarcu jest flotacja w obecności anionowego kolektora – oleinianu sodu. Częstki kwarcu wynoszone są przez pęcherzyki gazu na szczyt kolumny flotacyjnej, natomiast magnezyt pozostaje zawieszony w układzie wodnym [15].

Celem niniejszej pracy jest zbadanie procesu aglomeracji olejowej skały magnezytowej w obecności mieszaniny kationowego i anionowego surfaktantu. Ponadto określono warunki poprawiające selektywność prowadzonego procesu aglomeracji.

2. Materiały i metody

W przeprowadzonych doświadczeniach wykorzystano skałę magnezytową pochodzącą z nieczynnej kopalni magnezytu, Wiry (Dolny Śląsk, Polska). Minerał został zmielony a następnie przesiany na sitach. Frakcja poniżej $45\mu\text{m}$ została użyta w procesie aglomeracji olejowej. Średnia średnica cząstek skały magnezytowej została określona za pomocą aparatury Metasizer 2000 (Malvern Instruments, UK) i wynosiła ok. $10,9\mu\text{m}$. Gęstość proszku oznaczona metodą piknometryczną wynosiła $2,60\text{ g/cm}^3$. Analiza chemiczna skały magnezytowej pokazała że badany minerał zawierał 55,4% magnezytu. Analiza rentgenowska pokazała, że skała magnezytowa stanowiła układ polimineralny, zawierający magnezyt oraz kwarc, jako minerały główne. Ponadto w śladowych ilościach występowały krzemiany: tremolit, antygoryt, klinochlor oraz gips. Powierzchnia właściwa BET (FlowSorbII 2300, Micromeritics) wynosiła $32\text{ m}^2/\text{g}$.

Oleinian sodu (NaOL) (J.T. Baker Chemical Co.) i chlorowodorek dodecyloaminy (DDAHCl) (POCh) zastosowano jako jonowe surfaktanty.

Naftę oświetleniową (Synpeko) o gęstości $0,8127\text{ g/cm}^3$ wykorzystano jako ciecz wiążącą.

Izotermę adsorpcji oleinianu sodu na powierzchni badanego minerału wyznaczono następująco: do plastikowych pojemników o objętości 50 cm^3 odważono po $0,5\text{ g}$ badanego minerału. Następnie przygotowano roztwory anionowego surfaktantu (oleinianu sodu – NaOl) w zakresie stężeń od $1\cdot 10^{-4}\text{ M}$ – $2\cdot 10^{-3}\text{ M}$. W kolejnym kroku każdą naważkę badanego materiału zalano 50 mililitrami roztworu oleinianu sodu o zadanym stężeniu, ustalono odpowiednie pH (pH 7–12) i umieszczono zawiesiny w wstrząsarce z łaźnią wodną (25°C). Po upływie 24 h zawiesiny odwirowano i oddzielono supernatant do analizy na zawartość anionowego surfaktantu. Ilość zaadsorbowanego surfaktantu określono na podstawie różnicy jego stężenia początkowego i stężenia równowagowego. Stężenie oleinianu sodu (NaOl) zostało określone metodą ekstrakcyjną. W metodzie tej fazę wodną stanowi roztwór A, przygotowany według następującej receptury: $25,0\text{ g}$ azotanu miedzi rozpuszczono w 125 ml wody dejonizowanej. Do tak przygotowanego roztworu dodano $16,25\text{ g}$ trójetylenocztteroaminy. W oddzielnej zlewce przygotowano mieszaninę

etylenoaminy (250 ml) i wody dejonizowanej (250 ml). Następnie oba roztwory połączono w kolbie miarowej i uzupełniono wodą do 1000 cm³. Fazę organiczną zwaną roztworem B przygotowano mieszając alkohol izobutyłowy (250 ml) z cykloheksanem (800 ml). Aby określić stężenie oleinianu sodu z każdej próbki pobrano 25 ml roztworu do rozdzielacza o pojemności 110 cm³. Następnie do każdego roztworu dodano 5 ml 1% roztworu EDTA oraz 5 ml roztworu A. Całość dokładnie wymieszano i dodano 10 ml roztworu B. Całość wytrząsano przez ok. 3 minuty i pozostawiono do rozdzielenia faz. Następnie oddzieloną fazę organiczną umieszczono w probówce, do której wprowadzono kilka kropel wskaźnika (0,5 g kwasu dietyloditiokarbaminowego rozpuszczono w 25 ml alkoholu izobutyłowego) i pozostawiono na 15 minut w ciemnym miejscu. Po upływie tego czasu zmierzono absorbancję przy długości fali 435 nm. Wynik końcowy stanowił średnią z trzech niezależnie przeprowadzonych eksperymentów.

Pomiary potencjału elektrokinetycznego przeprowadzono na dzetametrze Zeta Plus (Brookhaven Instrument Corporation). Do pomiarów używano wody redystylowanej. Siła jonowa regulowana była roztworem NaCl. Temperatura pomiarów wynosiła 25°C. Każdy pomiar przeprowadzano dwukrotnie wykonując serię 10 powtórzeń, a wynik ostateczny stanowi wartość średnią.

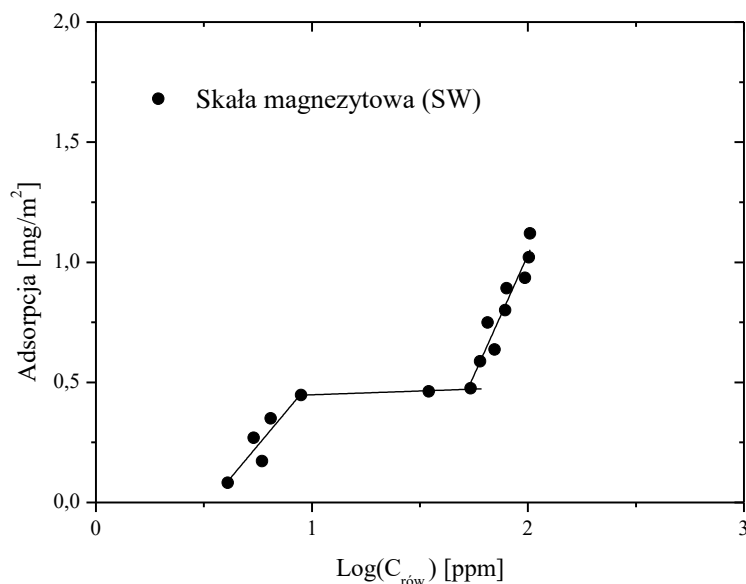
Proces aglomeracji olejowej przeprowadzano zgodnie z procedurą opisaną we wcześniejszej pracy [7]. W metodzie tej wyodrębniono trzy etapy; 1 – sporządzenie zawiesiny minerału o danym pH oraz stężeniu NaOL i 2 – przygotowanie emulsji nafty oświetleniowej w roztworze DDAHCl o danym stężeniu oraz 3 – wymieszanie obu układów oraz przeprowadzenie procesu aglomeracji olejowej. Czas prowadzenia procesu wynosił 10 minut, obroty mieszadła śmigłowego 2000 obrotów na minutę. Emulsję przygotowano na homogenizatorze, gdzie czas rozpraszania faz wynosił 30 sekund. Po skończonym procesie aglomeracji utworzone aglomeraty oddzielono od zawiesiny i wysuszono oraz określono wielkość aglomeratów, uzysk procesu oraz zawartość węglanów.

Stężenie węglanów w próbce minerału określono według następującej metody: 1 gram proszku roztworzono 3 M roztworem HCl w T = 40°C. Nadmiar kwasu odmiareczkowano 1 M roztworem NaOH w obecności oranżu metylowego. Ilość CO₂ obliczono ze stechiometrii reakcji i przeliczono na zawartość MgCO₃ w próbce.

3. Dyskusja i omówienie wyników

3.1. Wyznaczenie izoterm adsorpcji NaOL na powierzchni skały magnezytowej

Wcześniejsze badania prowadzone na minerałach węglanowych (dolomicie, kalcycie i magnezycie) pokazały, że najlepszym odczynnikiem modyfikującym powierzchnię tych cząstek jest anionowy surfaktant oleinian sodu [1, 13, 16]. Surfaktant ten w pH silnie zasadowym ulega chemisorpcji na powierzchni cząstek minerałów węglanowych, przez wytrącanie oleinianu wapnia lub magnezu. Mechanizm ten został potwierdzony w literaturze poprzez badanie widm w podczerwieni proszków minerałów węglanowych przed i po adsorpcji oleinianu sodu [14, 17]. Izoterma adsorpcji oleinianu sodu na powierzchni ziaren skały magnezytowej w pH 10 została przedstawiona na rys. 1.

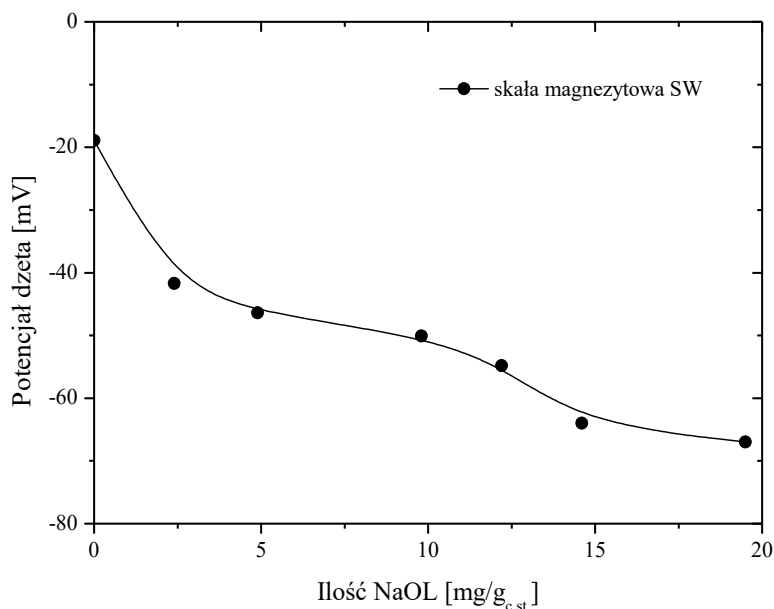


Rys. 1. Izoterma adsorpcji oleinianu sodu na powierzchni ziaren skały magnezytowej w pH 10

Fig. 1. Adsorption isotherm of sodium oleate on magnesium ore

Z przedstawionego wykresu wynika, iż dodawanie większych ilości surfaktantu do zawiesiny powoduje wzrost ilości odczynnika zaadsor-

bowanego na powierzchni badanych minerałów. Przebieg przedstawionej izotermy jest podobny do izoterm opisanych w literaturze dla minerałów trudno rozpuszczalnych [18]. Zmiany potencjału dzeta badanego minerału w obecności oleinianu sodu przedstawiono na rys. 2.



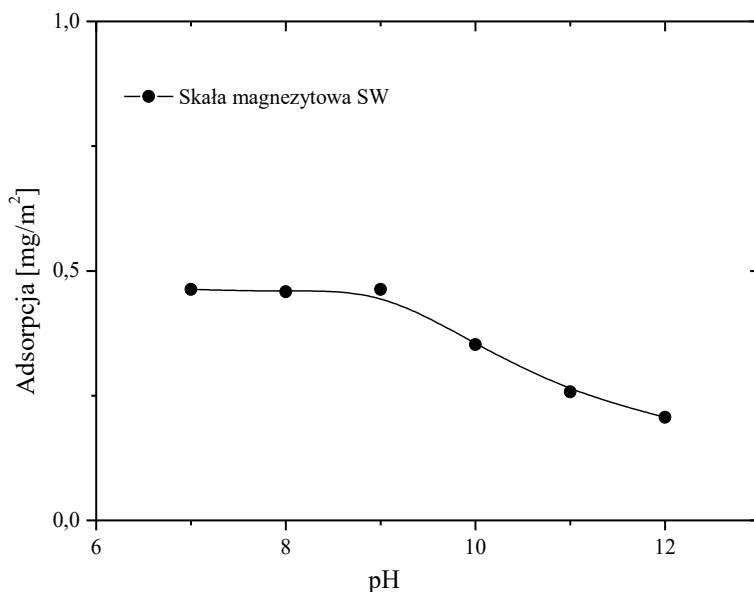
Rys. 2. Wpływ adsorpcji oleinianu sodu na wartość potencjału dzeta zawiesiny badanego minerału w pH 10

Fig. 2. Zeta potential of particles as a function of surfactant concentration at pH 10

Potencjał dzeta cząstek badanego minerału w wyniku adsorpcji oleinianu sodu ma wartość ujemną, na skutek wytrącania się oleinianu magnezu na powierzchni międzyfazowej ciało stałe-ciecz. W badanym układzie cząstka mineralna posiada ujemnym ładunek (rys. 2), również oleinian sodu w pH 10 występuje w postaci anionu, a zatem mamy do czynienia z elektrostatycznym odpychaniem. Jednak, jak zaobserwowano we wcześniejszych badaniach opisanych w literaturze, aniony oleinianu reagują z kationami wapnia i magnezu znajdującymi się w strukturze krystalicznej minerału, jak i tymi uwalnianymi ze struktury, tworząc sól oleinianu wapnia bądź magnezu [17, 19]. Dzięki temu powierzchnia minerałów trudno rozpuszczalnych może być modyfikowana przez aniono-

we kolektory, które bardzo często stosowane są w procesie flotacji. Podobny mechanizm adsorpcji został również zaobserwowany z dodecylsulfonianem sodu na powierzchni minerałów węglanowych [18].

Wpływ pH zawiesiny na ilość zaadsorbowanego odczynnika na powierzchni skały magnezytowej przedstawiono na rys. 3.

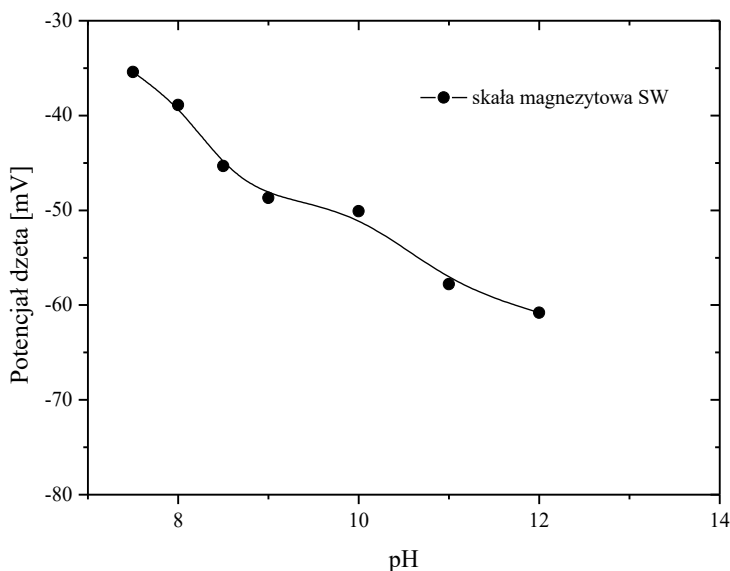


Rys. 3. Wpływ pH na adsorpcję oleinianu sodu na powierzchni ziaren badanego minerału. Stężenie początkowe oleinianu sodu wynosiło $4 \cdot 10^{-4}$ M

Fig. 3. Influence of the pH on the adsorption of sodium oleate. Initial concentration of NaOL was $4 \cdot 10^{-4}$ M

Z przedstawionych danych wynika, że adsorpcja oleinianu sodu na powierzchni ziaren minerałów węglanowych maleje po przekroczeniu pH 9,0 z wartości 0,5 mg/g_{c.st.} do 0,25 mg/g_{c.st.}. Wartość potencjału dzeta cząstek w wyniku modyfikacji oleinianem sodu w zależności od pH przedstawiono na rys. 4.

Na rys. 4 można zauważyć, że wyniku adsorpcji oleinianu na powierzchni minerału wartość potencjału dzeta maleje na skutek gromadzenia się ujemnych jonów surfaktantu na granicy faz ciało stałe-ciecz.



Rys. 4. Potencjał dzeta cząstek modyfikowanych olienianem sodu (12,2 mg/g_{c.st.}) w zależności od pH zawiesiny

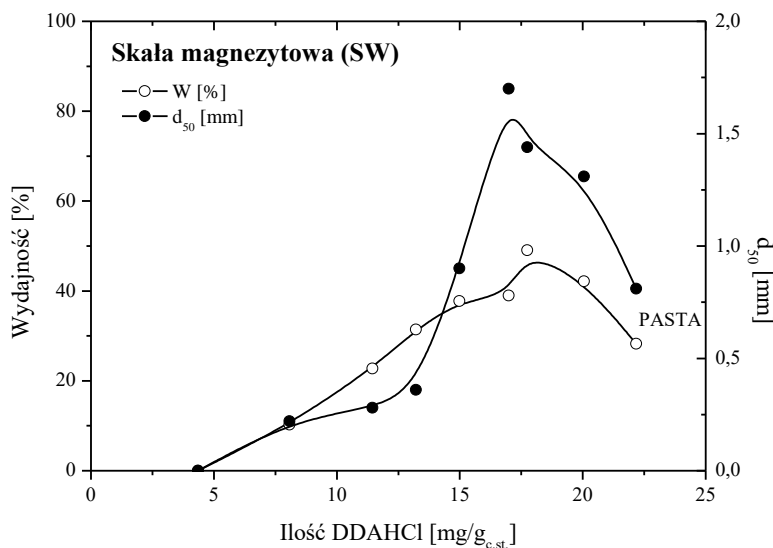
Fig. 4. Zeta potential of mineral particles after NaOL (12.2 mg/g_{solid}) adsorption as function of pH

3.2. Wpływ stężenia kationowego surfaktantu na wydajność procesu aglomeracji olejowej

Wpływ obecności cząsteczek kationowego surfaktantu DDAHCl na wydajność procesu oraz wielkość powstałych aglomeratów przedstawiono na rys. 5.

Wydajność procesu została obliczona, jako stosunek masy uzyskanych aglomeratów do masy minerału w nadawie. Z przedstawionych danych wynika, iż wielkość powstałych aglomeratów, jak i wydajność procesu, ściśle zależą od ilości kationowego surfaktantu w układzie emulsyjnym. Analizując wykres można zauważyć, że przy braku DDAHCl proces aglomeracji nie zachodził, natomiast zwiększanie stężenia DDAHCl powodowało wzrost wydajności procesu oraz wielkości powstałych aglomeratów. Najlepszą aglomerację oraz największe aglomeraty zaobserwowano w następujących warunkach: ok. 17 mg/g_{c.st.} DDAHCl (ok. 50%, d_{50} = ok. 1,5 mm). Jednak, po przekroczeniu pewnego stężenia surfaktantu (17 mg/g_{c.st.}), wydajność oraz wielkość powsta-

łych aglomeratów malały, w rezultacie prowadząc do powstania pasty mineralnej. Zachowanie to zgodne jest z naszymi wcześniejszymi badaniami prowadzonymi w podobnym układzie zawierającym kationowy kofurfaktant z wykorzystaniem takich minerałów jak hematyt, dolomit, odpady mineralne z uzysku niklu [6, 7, 20, 21]. Dzieje się tak, gdyż cząsteczki kationowego surfaktantu gromadzą się na granicy olej/woda zmieniając właściwości powstałej emulsji [7].



Rys. 5. Wpływ ilości chlorowodoru dodecyloaminy na wydajność procesu oraz wielkość powstałych aglomeratów. Warunki prowadzenia procesu: pH 10; 12,2 mg/g_{c.st.} NaOl ; 0,4 ml/g_{c.st.} nafta; 2000 rpm; 10 minut.

Fig. 5. Influence of DDAHCl concentration on process recovery and diameter of agglomerates. Condition: pH10; 12,2 mg/g_{solid} NaOl ; 0,4 ml/g_{solid} nafta; 2000 rpm; 10 min.

Wcześniejsze badania pokazały, że kropla oleju w układzie emulsyjnym w obecności DDAHCl charakteryzuje się dodatnim potencjałem dzeta. Wraz ze wzrostem stężenia DDAHCl wartość potencjału dzeta kropli oleju w badanym układzie zmieniała się w zakresie od 3,21 mV (przy 89 ppm DDAHCl) do 46,7 mV (przy 700 ppm DDAHCl). W przypadku braku kationowego surfaktantu krople oleju wykazują ujemną wartość potencjału dzeta -40 mV [7]. Adsorpcja oleinianu sodu na powierzchni badanego minerału powoduje, że powierzchnia wykazuje bar-

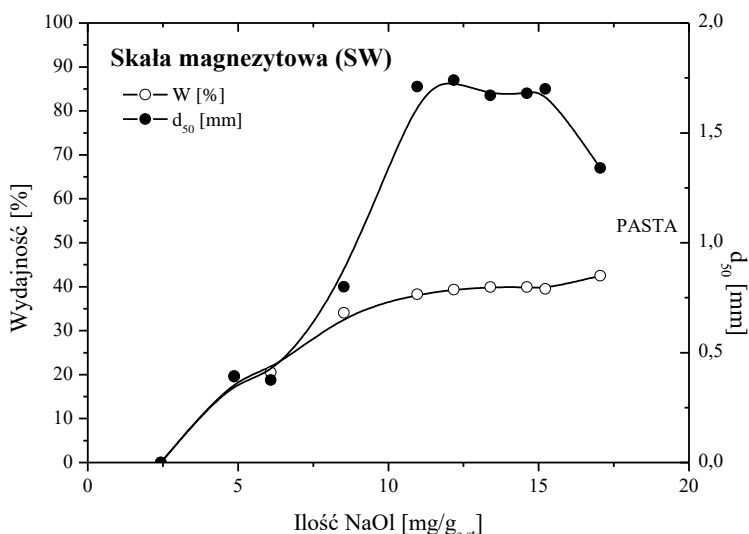
dziej ujemną wartość potencjału dzeta, -50 mV, co jest zgodne z danymi zamieszczonymi w literaturze [3, 6]. Odwrócenie ładunku powierzchniowego kropli oleju sprzyja oddziaływaniu tej kropli z przeciwnie naładowaną cząstką mineralną na skutek obniżenia bariery energetycznej zgodnie z teorią DLVO, tym samym prowadząc do lepszej adhezji oraz aglomeracji skały magnezytowej [7]. Również obecność DDAHCl w emulsji obniża wartość napięcia międzyfazowego, co oznacza, że przy mniejszej ilości nafty wydajność procesu będzie zadawalająca [7]. Ponadto wprowadzenie dodatkowego odczynnika zmniejsza wielkość kropli oleju, tym samym zwiększając powierzchnię właściwą, co sprawia, że jest ona bardziej dostępna dla agregatów cząstek. A zatem, przy tej samej ilości nafty, istnieje możliwość zwiększania wielkości aglomeratów poprzez wprowadzenie cieczy wiążącej, jako emulsji z surfaktantem. Analizując wykres rys. 5 można zauważyć, że przy stężeniu powyżej 21 mg/g_{c.st.} DDAHCl powstawała pasta mineralna, gdzie agregaty cząstek zanurzone były w fazie olejowej. Podobny wynik uzyskano, gdy przeprowadzano aglomerację odpadów pohnicznych ze Szklar w obecności mieszaniny surfaktantów (NaOl-DDAHCl) [21]. Takie zachowanie może być spowodowane zwiększeniem się średnicy kropli oleju na skutek koalescencji. Wcześniejsze prace pokazały, że po przekroczeniu pewnego stężenia DDAHCl wielkość kropli oleju wzrastała w układzie tym samym zmniejszając wydajność procesu i prowadząc do powstania pasty mineralnej [7]. Na podstawie powyższych badań można stwierdzić, iż wprowadzanie emulsji cieczy wiążącej zawierającej roztwór kationowego surfaktantu o różnym stężeniu, a tej samej ilości nafty do układu aglomeracyjnego powodowało podobne zachowanie się układu, jak wprowadzanie różnych ilości cieczy wiążącej w tradycyjnym procesie aglomeracji. Dlatego spadek wielkości aglomeratów oraz wydajności procesu, po przekroczeniu pewnego stężenia, spowodowany był tym, iż aglomeraty w danych warunkach ulegały destrukcji, w wyniku zderzeń ze ściankami naczynia oraz elementami mieszadła. W wyniku tego powstawały aglomeraty o mniejszej średnicy, natomiast niska wydajność procesu spowodowana była adhezją fragmentów aglomeratów do ścianek naczynia oraz elementu mieszającego. Z ilością cieczy wiążącej zwilżającej powierzchnię minerałów związana jest wytrzymałość aglomeratów. Studiując literaturę można zauważyć, iż wytrzymałość aglomeratów powstałych w układzie zwiększa się wraz ze stopniem nasycenia cieczą wiążącą, prowadząc do powstania wytrzymałych aglomeratów.

Związane jest to z deformowaniem się menisku cieczy w porach aglomeratów oraz wzrostem ciśnienia kapilarnego [22]. Przy mniejszej ilości cieczy wiążącej dostępnej dla powierzchni agregatów o wytrzymałości powstałych aglomeratów decydują siły napięcia międzyfazowego na granicy ciecz wiążąca-woda. W stanie kapilarnym, gdzie ciecz wiążąca całkowicie wypełnia przestrzeń między cząstkami, o wytrzymałości aglomeratu decyduje podciśnienie wywołane ssaniem kapilar utworzonych przez skupisko cząstek. Wytrzymałość wynikająca z pojawienia się ciśnienia kapilarnego jest znacznie większa niż wytrzymałość pochodząca z oddziaływania napięcia międzyfazowego na powierzchni skupiska [23]. Przy bardzo dużych ilościach oleju następuje destabilizacja oraz utrata wytrzymałości poprzez plastyczność aglomeratów. W przypadku, gdy powierzchnia kropli oleju jest modyfikowana kationowym surfaktantem, ciecz wiążąca jest bardziej dostępna dla agregatów przy tej samej ilości oleju. Zwiększanie stężenia DDAHCl powodowało, iż większa ilość ropy wchłaniana była przez agregaty, aż do momentu utworzenia pasty mineralnej. Bardzo często przy wysuszeniu aglomeratów ich wytrzymałość maleje ze względu na odparowanie oleju [1]. W przypadku minerałów węglanowych modyfikowanych oleinianem sodu, wysuszone aglomeraty stabilizowane są dodatkowo mostkami stałymi powstałymi przez wytrącenie oleinianu wapnia i magnezu, dlatego po wysuszeniu nie ulegały rozpadowi.

3.3. Wpływ stężenia anionowego surfaktantu na wydajność procesu aglomeracji olejowej

Wpływ stężenia cząsteczek anionowego surfaktantu NaOL na wydajność przedstawia rys. 6.

Z przedstawionego wykresu wynika, że w miarę zwiększania się stężenia oleinianu sodu w zawiesinie proces aglomeracji zachodził z większą wydajnością, natomiast powstałe aglomeraty charakteryzowały się większą średnicą. Zachowanie to w literaturze tłumaczone jest zwiększaniem się stopnia hydrofobowości powierzchni cząstek minerałów węglanowych (kalcytu i dolomitu) [1, 3, 24]. Przy stężeniu oleinianu sodu 17,5 mg/g_{c.st.} w układzie powstawała pasta. A zatem, oprócz silnych oddziaływań elektrostatycznie przyciągających istotną rolę odgrywają oddziaływania hydrofobowe, co jest zgodne z naszymi wcześniejszymi badaniami [3].



Rys. 6. Wpływ ilości oleinianu sodu na wydajność procesu oraz wielkość powstałych aglomeratów. Warunki prowadzenia procesu: pH 10; 17,75 mg/gc.st. DDAHCl; 0,4 ml/gc.st. nafta; 10 minut; 2000 rpm.

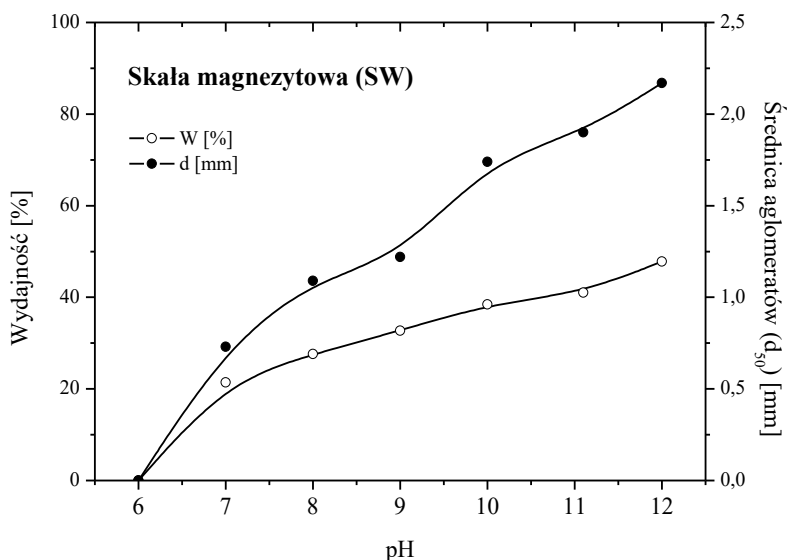
Fig. 6. Influence of sodium oleate concentration on agglomeration recovery and diameter of agglomerates. Condition: pH 10; 17,75 mg/g_{solid} DDAHCl; 0,4 ml/g_{solid} nafta; 10 minut; 2000 rpm.

3.4. Wpływ pH na proces aglomeracji olejowej skały magnezytowej

Wpływ pH na wydajność procesu aglomeracji oraz wielkość powstałych aglomeratów został przedstawiony na rys. 7.

Z powyższych wykresów wynika, że w miarę zwiększania pH układu, aglomeracja skały magnezytowej przebiegała z większą wydajnością, a powstałe aglomeraty charakteryzowały się większą średnicą. Najlepszą aglomerację zaobserwowano w pH 12, gdzie wydajność procesu wynosiła ok. 40% a powstałe aglomeraty posiadały średnicę równą ok. 2,50 mm. Na rys. 3 można zauważyć, iż ilość oleinianu sodu zaadsorbowanego na powierzchni skały zmniejszała się wraz z pH zawiesiny. Natomiast, potencjał dzeta cząstek (rys. 4), w wyniku adsorpcji oleinianu sodu, w pH równym 7–12 malał do wartości ok. -60 mV, co jest zgodne z danymi literaturowymi [24]. Krople oleju stabilizowane kationowym surfaktantem wprowadzone do zawiesiny o różnym pH również zmieniają wartość potencjału dzeta. Cebeci i Sönmez (2004) [24] prowadząc aglomerację cząstek kalcytu zaobserwowali, że w pH 12 wydajność pro-

cesu malała. Zachowanie to tłumaczono małą adsorpcją oleinianu na powierzchni minerałów oraz bardzo ujemnym ładunkiem powierzchni minerału oraz kropli nafty, co powodowało bardzo silne oddziaływania odpychające między cząstką i kroplą. Dane literaturowe donoszą, iż nafta w pH 3–12 charakteryzuje się potencjałem zeta o wartościach około -70 i -90 mV [5]. W przypadku, gdy do układu wprowadzano naftę jako emulsję stabilizowaną kationowym surfaktantem, powierzchnia kropli stawała się coraz bardziej dodatnia w pH zasadowym [7]. Ładunek powierzchniowy kropli nafty w obecności DDAHCl w przedziale pH 7–12 wynosił od 15–50 mV [7]. W tych samych warunkach powierzchnia cząstek była ujemnie naładowana (rys. 4).



Rys. 7. Wpływ pH na wydajność procesu aglomeracji oraz wielkość powstałych aglomeratów. Warunki prowadzenia procesu: 12,2 mg/g_{c.st.} NaOI; 17,75 mg/g_{c.st.} DDAHCl; 0,4 ml/g_{c.st.} nafta; 2000 rpm; 10 minut.

Fig. 7. Influence of pH on agglomeration recovery and diameter of agglomerates. Condition: 12,2 mg/g_{solid} NaOI; 17,75 mg/g_{solid} DDAHCl; 0,4 ml/g_{solid} nafta; 2000 rpm; 10 minut.

A zatem, obecność kationowego surfaktantu na granicy olej/woda sprzyja adhezji kropli oleju z powierzchnią ciała stałego, prowadząc do lepszej wydajności procesu oraz większej średnicy aglomeratów. Przy bardzo zasadowym pH prawdopodobnie pojawiają się oddziaływania

elektrostatyczne, które dodatkowo przyczyniają się do silnego przyciągnięcia między powierzchnią ciała stałego a kroplą oleju stabilizowaną kationowym surfaktantem. Ponadto, dla wszystkich badanych minerałów nie zaobserwowano aglomeracji w pH poniżej 7

3.5. Selektywność procesu aglomeracji olejowej skały magnezytowej

Analiza chemiczna aglomeratów uzyskanych w wyniku aglomeracji olejowej skały magnezytowej pochodzącej z kopalni Sobótka-Wiry pokazała, iż mamy do czynienia z selektywnym rozdziałem minerałów. Wpływ stężenia cząsteczek DDAHCl, NaOL oraz pH zawiesiny na selektywność procesu aglomeracji przedstawiono w Tabeli 1, 2 i 3.

Tabela 1. Wpływ ilości DDAHCl na selektywność procesu aglomeracji olejowej skały magnezytowej

Table 1. Influence of DDAHCl amount on selectivity of agglomeration process

Ilość DDAHCl [mg/g _{c.st.}]	Aglomeraty		
	Wydajność aglomeracji [%]	Zawartość MgCO ₃ [%]	Odzysk węglanów [%]
11,4	22,7	26,0	10,6
14,5	37,7	21,5	14,6
17,0	39,0	36,6	25,8
20,1	42,1	28,9	21,9
22,2	28,3	25,2	12,8

Tabela 2. Wpływ ilości NaOL na selektywność procesu aglomeracji olejowej skały magnezytowej

Table 2. Influence of NaOL concentration on selectivity of agglomeration process

Ilość NaOL [mg/g _{c.st.}]	Aglomeraty		
	Wydajność aglomeracji [%]	Zawartość MgCO ₃ [%]	Odzysk węglanów [%]
6,1	20,5	7,6	2,8
8,5	34,1	14,1	8,7
12,2	31,9	18,0	18,0
15,2	57,4	28,2	28,2
20,9	41,0	32,4	32,4

Tabela 3. Wpływ pH zawiesiny na selektywność procesu aglomeracji olejowej skały magnezytowej.

Table 3. Influence of pH on selectivity of agglomeration process.

pH	Aglomeraty		
	Wydajność aglomeracji [%]	Zawartość MgCO ₃ [%]	Odzysk węglanów [%]
8,0	27,6	17,6	8,8
9,0	32,7	8,5	5,0
10,0	39,3	19,2	13,6
11,0	41,0	34,9	25,8
12,0	47,8	31,9	27,5

Z danych przedstawionych w Tabelach 1, 2 i 3 wynika, że zależnie od warunków prowadzenia procesu, selektywna aglomeracja kwarcu przebiegała z różną efektywnością. W badanym układzie cząsteczki oleinianu selektywnie ulegały adsorpcji na powierzchni kwarcu. Z danych literaturowych wiadomo, że anionowe surfaktanty mogą ulegać adsorpcji na powierzchni tlenków w obecności kationów magnezu i wapnia. Natomiast Gence i inni (2006) [16], badając minerały węglanowe, zauważyli, że obecność kationów Mg²⁺ i Ca²⁺ w zawiesinie nie wpływa na wielkość potencjału elektrokinetycznego cząstek tych minerałów. W badanych zawiesinach, przed wprowadzeniem oleinianu sodu do układu, ustalano odpowiednie pH i pozostawiano układ na kilka minut, mieszając na mieszadle magnetycznym. W tym czasie, uwalniane kationy metali oraz produkty ich hydrolizy ulegały adsorpcji na powierzchni kwarcu, zmieniając jej właściwości. Dodanie oleinianu sodu powodowało, że cząsteczki surfaktantu preferencyjnie oddziaływały z powierzchnią kwarcu, czyniąc ją bardziej hydrofobową, a zatem dostępną dla kropli oleju. Jednak, z przedstawionych danych wynika, iż w miarę zwiększania ilości oleinianu sodu w układzie zawartość magnezytu w aglomeratach rosła (od 7,6% do 32,4%), tym samym powodując gorszą separację minerałów (Tabela 2). W tych samych warunkach, wraz ze wzrostem ilości oleinianu sodu, rosła wydajność procesu, jak i uzysk węglanów (2,8–32,4%). Przy większej ilości oleinianu sodu cząsteczki surfaktantu gromadziły się na powierzchni kwarcu i magnezytu, a selektywność procesu stawała się mniejsza. Również ilość DDAHCl obecnego w emulsji wpływała nie-

znacznie na selektywność procesu aglomeracji skały magnezytowej (Tabela 1). Zwiększanie stężenia kationowego surfaktantu powodowało wzrost ilości magnezytu w powstałych aglomeratach, powodując gorszy rozdział magnezytu od kwarcu. Ponadto, z danych przedstawionych w Tabeli 3 wynika, iż najlepszą selektywność procesu uzyskano w pH około 9. Powyżej pH 9 ilość magnezytu w aglomeratach wzrastała do 31,9% w pH 12, natomiast odzysk węglanów w odpadzie malał do ok. 72%. Lepsza aglomeracja kwarcu w pH około 9 związana była z obecnością jonów wapnia i magnezu. W przypadku minerałów węglanowych w zależności od pH uwalniane kationy mogą występować w trzech formach: Me^{2+} , $\text{Me}(\text{OH})^+$, $\text{Me}(\text{OH})_2$. Dla $\text{pH} < 9$, jony wapnia i magnezu występują jako Mg^{2+} . Powyżej pH 9 jony Mg^{2+} ulegają hydrolizie, powodując wzrost stężenia form $\text{Me}(\text{OH})^+$, $\text{Me}(\text{OH})_2$ w zawiesinie. Ponadto, dodatkowo w układzie występują jony Al^{3+} i Fe^{3+} , których obecność też może wpływać na adsorpcję anionowego kolektora na powierzchni minerałów, zwłaszcza tlenków [25, 26]. Z doniesień literaturowych wynika, że oleinian sodu również może ulegać adsorpcji na powierzchni tlenków, zwłaszcza kwarcu w obecności wielowartościowych kationów metali, takich jak: Pb, Cu, Mg, Ca, Al, Fe, Mn [27]. Fuerstenau i Pradip (2005) [28] zaobserwowali, iż powierzchnia kwarcu może być aktywowana jonami metali, a zwłaszcza produktami ich hydrolizy. Produkty hydrolizy kationów metali adsorbują się na powierzchni cząstek kwarcu zmieniając jej właściwości elektrokinetyczne [29]. A zatem, kationy metali promują adsorpcję anionowych kolektorów na powierzchni cząstek kwarcu. Pojawienie się formy wytraconej tlenku magnezu znacząco wpływa na właściwości powierzchniowe magnezytu, a tym samym na adsorpcję surfaktantów [30]. W literaturze nie ma danych dotyczących próby selektywnego rozdziału magnezytu od kwarcu z wykorzystaniem aglomeracji olejowej. Studiując literaturę można zauważyć, iż jedyną metodą, jaką stosowano do tego celu była flotacja skały mineralnej [31, 32]. Na podstawie tych badań można stwierdzić, iż proces aglomeracji olejowej może być stosowany jako alternatywna metoda do selektywnego rozdziału minerałów węglanowych od kwarcu.

4. Wnioski

Obecność anionowego i kationowego surfaktantu w układzie aglomeracyjnym zmniejszyła zużycie cieczy wiążącej (nafty oświetleniowej), tym samym poprawiając ekonomikę procesu. Dane pokazują, że wielkość powstałych aglomeratów oraz wydajność procesu mogą być regulowane po przez zmianę ilości kationowego surfaktantu w układzie. Uzyskane wyniki pokazały, że zastosowanie mieszaniny surfaktantów jonowych w procesie aglomeracji może być wykorzystane do usuwania kwarcu z skały magnezytowej. Analiza chemiczna uzyskanych aglomeratów pokazała, że w procesie aglomeracji ulegał głównie kwarc, co świadczy o selektywnej adsorpcji oleinianu sodu na powierzchni kwarcu. Najlepszą separację uzyskano w pH 9, gdzie odzysk węglanów wynosił 95%.

Praca finansowana była ze środków statutowych przeznaczonych dla Wydziału Chemicznego Politechniki Wrocławskiej na rok 2012/2013 (S20072/Z0307).

Literatura

1. **Sadowski Z.:** *A study on hydrophobic aggregation of calcite aqueous suspension.* Powder Technol. Vol. 80, 93–98 (1994).
2. **Sonmez I., Cebeci Y.:** *A study on spherical oil agglomeration of barite suspension.* Int. J. Miner. Process. Vol. 71, 219–232. (2003).
3. **Bastrzyk A., Polowczyk I., Sadowski Z.:** *Influence of hydrophobicity on agglomeration of dolomite in cationic-anionic surfactant system.* Separation Science and Technology. Nr 9 Vol. 47, 1420–1424. (2012).
4. **Laskowski J.:** *Oil assisted fine particle processing in:* Laskowski J.S. Ralston J. (Eds.), *Colloid Chemistry in Mineral Processing*, Elsevier, N.Y., 361–394. (1992).
5. **Laskowski J.S., Yu Z.:** *Oil agglomeration and its effect on beneficiation and filtration of low-rank/oxidized coals.* Int. J. Miner. Process. Vol. 58, 237–252. (2000).
6. **Sadowski Z., Polowczyk I.:** *Selective spherical agglomeration of magnetite solid waste.* Proceeding of the Xth International Mineral Processing Symposium, Cesme-Izmir, Turkey, 5–7 Oct., 629–634. (2004).
7. **Bastrzyk A., Polowczyk I., Sadowski Z., Sikora A.:** *Relationship between properties of oil/water emulsion and agglomeration of carbonates minerals.* Separation and Purification Technology. Nr 3 Vol. 77, 325–330. (2011).

8. **Cebeci Y.:** *The investigation of the flotability improvement of Yozgat Ayridam lignite using various collectors.* Fuel. Vol. 81, 281–289. (2002).
9. **Cebeci Y., Sönmez İ.:** *The investigation of coal-pyrite/lignite concentration and their separation in the artificial mixture by oil agglomeration.* Fuel. Vol. 81, 1139–1146. (2001).
10. **Aktaş Z.:** *Some factors affecting spherical oil agglomeration performance of coal fines.* Int. J. Miner. Process. Vol. 65, 177–190. (2002).
11. **Alonso M.I., Valdes A.F., Martínez-Tarazona R.M., Garcia A.B.:** *Coal recovery from coal fines clearing wastes by agglomeration with vegetable oils: effects of oil type and concentration.* Fuel. Vol. 78, 753–759. (1999).
12. **Alonso M.I., Valdes A.F., Martínez-Tarazona R.M., Garcia A.B.:** *Coal recovery from fines clearing wastes by agglomeration with colza oil: a contribution to the environment and energy preservation.* Fuel Process. Technol. Vol. 75, 85–95. (2002).
13. **Ozkan A., Aydogan M., Yekeler M.:** *Critical solution surface tension for oil agglomeration.* Int. J. Miner. Process. Vol. 76, 83–91. (2005).
14. **Gence N., Özdağ H.:** *Surface properties of magnesite and surfactant adsorption mechanism.* Int. J. Miner. Process. Vol. 43, 37–47. (1995).
15. **Santana A.N., Peres A.E.C.:** *Technical note reverse magnesite flotation.* Miner. Eng. Nr 1, Vol. 44, 107–111. (2001).
16. **Gence N., Ozbay N.:** *pH dependence of electrokinetic behaviour of dolomite and magnesite in aqueous solution.* Appl. Surf. Sci. Vol. 23, 8057–8061. (2006).
17. **Gong W.Q., Parentich A., Little L.H., Warren L.J.:** *Adsorption of oleate on apatite studied by diffuse reflectance infrared Fourier transform spectroscopy.* Langmuir. Vol. 8, 118–124. (1992).
18. **Martínez-Luévanos A., Uribe-Salas A., López-Valdivieso A.:** *Mechanism of adsorption of sodium dedecylsulfonate on celestite and calcite.* Miner. Eng. 12, 919–936. (1999).
19. **Mielczarki J.A., Mielczarski E., Cases J.M.:** *Dynamics of flourite-oleate interactions.* Langmuir. Vol. 15, 500–508. (1999).
20. **Sadowski Z.:** *The role of surfactant salts on the spherical agglomeration of hematite suspension.* Colloids Surf. A. Vol. 173, 211–217. (2000).
21. **Polowczyk I., Bastrzyk A., Koźlecki T., Sawiński W., Wróbel I., Sadowski Z.:** *Oil agglomeration of mineral tailing in mixed-surfactant systems.* Czasopismo Techniczne. Chemia, z. 2-Ch, 219–228. (2008).
22. **Drzymala J.:** *Podstawy mineralurgii.* Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, 432–446. (2001).
23. **Szymocha K.:** *Agglomeracja sferyczna węgla.* Prace Naukowe Instytutu Techniki Ciepłej i Mechaniki Płynów Politechniki Wrocławskiej. Monografia, 14–32. (1989).

24. **Cebeci Y., Sömnez İ.:** *A study on the relationship between critical surface tension of wetting and oil agglomeration recovery of calcite.* J. Colloid Interface Sci., Vol. 273, 300–305. (2004).
25. **Hogg R.:** *Flocculation and dewatering.* Int. J. Miner. Process. Vol. 58, 223–236. (2005).
26. **Sadowski Z., Brzozowska A., Polowczyk I.:** *Transport of ions in quartz Sand.* Rocznik Ochrona Środowiska (Annual Set The Environment Protection), 10, 93–102 (2008).
27. **Huang A.Y., Fuerstenau D.W.:** *The effect of the adsorption of lead and calcium ions on the interfacial behaviour of quartz and talc.* Coll. Surf. A 177, 147–156. (2001).
28. **Fuerstenau D.W., Pradip:** *Zeta potentials in the flotation of oxide and silicate minerals.* Advances in Colloid and Interface Science. Vol. 114–115, 9–26. (2005).
29. **Ozkan A., Havvanur U., Duzyol S.:** *Comparison of stages in oil agglomeration process of quartz with sodium oleate in the presence of Ca(II) and Mg(II) ions.* J. Colloid Interface Sci. Vol.329, 81–88. (2009).
30. **Chen G., Tao D.:** *Effect of solution chemistry on flotability of magnesite and dolomite.* Int. J. Miner. Process. Vol. 74, 343–357. (2004).
31. **Sadowski Z., Ulkowski J.:** *Odzysk magnezytu z odpadów skał magnezytowych.* Fizykochemiczne Problemy Mineralurgii, Vol. 20, 97–106. (1988).
32. **Ozkan A.:** *Beneficiation of magnesite slimes with ultrasonic treatment.* Miner. Eng. Vol. 15, 99–101. (2002).

The Oil Agglomeration of Magnesite Rock with Participation of Ionic Surfactants Mixtures

Abstract

In this study, the adsorption of surfactant onto the magnesite rock and the oil agglomeration of this mineral in aqueous suspension were investigated. The various concentration ratios of cationic and anionic surfactant were used. The results were evaluated by the recovery of carbonates in agglomerates. It was found that the process selectivity was highly dependent on the surfactants concentration ratio, pH, and the amount of salt added. The best separation of quartz from magnesite rock was observed at pH 9. The addition of larger quantity of sodium oleate (15.2 mg/g_{solid}) led to the increase of carbonates content in agglomerates up to 32.4%. However, the largest carbonates recovery was in the presence of 6.0 mg/g_{solid} of NaOl.